

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-100665

(43) 公開日 平成6年(1994)4月12日

(51) Int. Cl. <sup>5</sup>

C08G 59/62

識別記号

NJS

8416-4J

F I

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-249632

(22) 出願日 平成4年(1992)9月18日

(71) 出願人 000003126

三井東圧化学株式会社  
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 高嶋 智子

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地  
三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 飯室 茂

愛知県名古屋市南区丹後通2丁目1番地  
三井東圧化学株式会社内

(72) 発明者 北村 隆

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井東圧化学株式会社内

(54) 【発明の名称】 エポキシ樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 同一Tgを有する硬化物を与える樹脂において、従来より低溶融粘度を有するエポキシ樹脂組成物を提供する。

【構成】 樹脂中の2核体含有量が10重量%以下であり、かつ、4核体含有率が5~15重量%、3核体含有率が4核体含有率の2~19倍であるノボラック型フェノール樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エポキシ樹脂とノボラック型フェノール樹脂とを必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、ノボラック型フェノール樹脂として、樹脂中の2核体含有率が10重量%以下であり、かつ、4核体含有率が5～15重量%、3核体含有率が4核体含有率の2～1.9倍であるノボラック型フェノール樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はエポキシ樹脂組成物に関する。詳しくは、本発明はノボラック型フェノール樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般にエポキシ樹脂は接着性、耐薬品性、電気特性、耐熱性に優れるため、接着剤、塗料、電気材料、各種複合材料などに広く使用されている。

【0003】 最近の半導体素子関連技術の進歩は殊の外速く、しかも多様化している。例えば、LSIの高集積化に伴いチップサイズが大型化し、逆にパッケージの形状は小型化、薄型化の傾向にある。半導体素子を封止する方法として、エポキシ樹脂等を用いた、いわゆる樹脂封止法が広く用いられている。封止用樹脂としてはノボラック型フェノール樹脂がエポキシ樹脂の硬化剤として、またはエポキシ樹脂のベースレジンとしてその耐熱性、成形性、電気特性、また、原料の低廉さから封止用樹脂の主流となっている。半導体封止樹脂であるエポキシ樹脂に要求される性能として、より少量でより性能の高い樹脂であることが要求されるようになってきた。

【0004】 例えば、はんだづけ工程においてはパッケージそのものが200℃以上の高温に急激にさらされることにより、パッケージ内の水分や揮発分が急に発生し、パッケージ内にクラックを発生させ、半導体の信頼性を低下させる原因となっていて、封止樹脂の耐熱性の向上は大きな課題である。

【0005】 また、メタルと封止材の熱膨張率の差から生じる応力で半導体素子が割れることがある。極端な場合はチップ自身にクラックが入ってしまうこともあり、問題となっている。このため、樹脂の熱膨張係数をそこで使われているメタルにできるだけ近づけるために、フィラー等の充填材が添加されるが、流動性が悪くなるために添加量には限度がある。フィラーを増量するためには、樹脂がさらに低粘度であることが必要である。従って、クラックの発生回数を減少し、硬化物の耐熱性が向上するためには樹脂自身の粘度を低くすることが重要である。

【0006】 半導体封止用エポキシ樹脂の要求される性能の一つである耐熱性を向上させるために、硬化剤であるノボラック型フェノール樹脂、特にそのノボラック型フェノール樹脂の核体分布に着目した。架橋反応に寄与

しない2核体以下のフェノール類、すなわちフリーフェノール類、2核体フェノール類の含有率が低いノボラック型フェノール樹脂を用いると、硬化物の架橋度が増し、耐熱温度が向上する。また、揮発分が少なくなるため、作業性が向上する、揮発分が原因で発生していたクラックの発生回数が減少する、といった特徴が出る。また、耐熱性向上の手段として、フィラー等の充填材を添加する場合が多い。ここでも充填材を増量できるように封止樹脂の粘度を下げるが必要となってくる。つまり、2核体以下の成分の含有量を低減し、かつ樹脂の粘度を下げるのが重要である。

【0007】 例えば、特開平2-70721号公報には2核体成分が1.0重量%以上5.0重量%以下の範囲で、軟化点が80℃以上、120℃以下、かつ数平均分子量が300以上、900以下の範囲であるノボラック型フェノール樹脂を硬化剤とするエポキシ樹脂組成物が開示されている。この樹脂は2核体を低減しているので架橋度が上がる。しかし粘度が高く、樹脂の線膨脹係数を下げるためのフィラーを増量できなかった。

【0008】 また、特開平3-24115号公報には2核体が20重量%以上、2核体成分と3核体成分との和が35重量%以上のノボラック型フェノール樹脂をエポキシ樹脂の硬化剤として含有するエポキシ樹脂組成物が開示されている。低分子量の硬化剤のため低粘度であり、無機フィラー等の充填材を増量でき、熱膨張係数の差を縮めることが可能となった。しかしながら2核体成分の含有率が高いために硬化物の耐熱性が向上せず、揮発分も多いためにクラックの発生率は減少しなかった。

【0009】 特開平4-68020号公報にはエポキシ樹脂に液状のエポキシ樹脂を使用し、硬化剤にノボラック型フェノール樹脂を含有するエポキシ樹脂組成物が開示されている。液状のエポキシ樹脂を使用することで揮発分を多く含む低分子量の樹脂を硬化剤として使用しなくても低粘度化でき、無機フィラー等の充填材を増量でき、熱膨張係数の差を縮めることが可能となった。しかしながらその硬化物の耐熱性、耐クラック性では不十分であった。

【0010】 硬化物の耐熱性を保ちつつ粘度を下げることは、半導体封止用樹脂だけでなく積層板、塗料、その他各種用途での作業性や性能向上に非常に重要であり、大きな課題の一つである。

## 【0011】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、粘度が低く、かつ硬化物の耐熱性に優れたエポキシ樹脂組成物を提供することにある。

## 【0012】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討し、含有させるノボラック型フェノール樹脂が、樹脂中の2核体含有率が低く、3核体含有率が高い樹脂であることによって目的が達成でき

ることを見出し、遂に本発明を完成させるに至った。

【0013】即ち、本発明は、エポキシ樹脂とノボラック型フェノール樹脂とを必須成分として含有するエポキシ樹脂組成物において、ノボラック型フェノール樹脂として、樹脂中の2核体含有率が10重量%以下であり、かつ、4核体含有率が5～15重量%、3核体含有率が4核体含有率の2～19倍であるノボラック型フェノール樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物である。

【0014】本発明の必須成分であるエポキシ樹脂は1分子中にエポキシ基を2つ以上含有するエポキシ樹脂である。フェノールノボラック型エポキシ樹脂、オルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールアルキル型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、難燃性を付与した臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂、臭素化ビスフェノールF型エポキシ樹脂等を例示できる。また、これらのエポキシ樹脂が液状エポキシ樹脂であっても良い。液状エポキシ樹脂を使用すればさらに低粘度化できる。これらのエポキシ樹脂を、単独で用いてもよいが2種以上の混合物でもかまわない。

【0015】本発明のエポキシ樹脂組成物に含有させるノボラック型フェノール樹脂の最大の特徴は、樹脂中の2核体含有率が低く、かつ、3核体含有率が高いという核体分布をもっている点である。このような特徴的な核体分布をもつノボラック型フェノール樹脂は、架橋反応に寄与しない2核体含有率が低いため、硬化物は高架橋度を有し、耐熱性が向上する。また、2核体含有率を低くすると2核体を含有する場合に比べて粘度が上がってしまうが、本発明では3核体の含有率が高いため、硬化した際のガラス転移点（以後T<sub>g</sub>と略）が同一のノボラック型フェノール樹脂では得られない低熔融粘度を有することができる。

【0016】本発明の必須成分であるノボラック型フェノール樹脂中の2核体含有率については、通常10重量%以下である。2核体は架橋反応に寄与しないためその含有率は低い方が好ましい。しかし2核体含有率を増やせば粘度が下がるため、要求する架橋度に差し障りがない範囲で2核体を含有させることができる。

【0017】ノボラック型フェノール樹脂中の4核体含有率は5～15重量%の範囲である。ノボラック型フェノール樹脂中の3核体含有率は4核体含有率に対して2～19倍である。

【0018】これらの条件を満たす核体分布を持つ樹脂であれば、同一のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を有する硬化物を与える樹脂と比較して低熔融粘度を有するノボラック型フェノール樹脂が実現する。

【0019】本発明のエポキシ樹脂組成物は、ノボラック型フェノール樹脂およびエポキシ樹脂を必須成分とするエポキシ樹脂組成物であるが、その他のフェノール系

樹脂、硬化促進剤、各種添加剤等を本発明の目的を損なわない範囲であれば添加しても良い。

【0020】本発明のエポキシ樹脂組成物には、エポキシ樹脂のエポキシ基と硬化剤のヒドロキシル基の反応を促進する化合物を用いることができる。硬化促進剤としては例えば、窒素含有化合物類、ホスフィン類、オニウム塩類を例示できる。

【0021】エポキシ樹脂とノボラック型フェノール樹脂との混合比は、エポキシ樹脂のエポキシ基1モルに対して、硬化剤樹脂のヒドロキシル基が0.1～10の範囲が一般的である。

【0022】本発明のノボラック型フェノール樹脂の製造の一例を示すと、まず最初にフェノール類をホルムアルデヒドに対して4～30モル倍（以下P/F=4～30と略）程度の割合で混合し、酸性触媒を添加して60～100℃で4時間縮合反応を行って初期縮合物を製造する。次いで、得られた初期縮合物を大気圧下に加熱して水および少量のフェノール類を取り除き、さらに減圧下に加熱して未反応のフェノール類を取り除く。次にマクマホンパッキング等の充填物を付した装置により減圧下、さらに温度を上げて蒸留を行い、缶出物として2核体含有率が低く3核体含有率が高いノボラック型フェノール樹脂を得ることができる。2核体含有率は蒸留時の温度、圧力によってコントロールできる。2核体除去はこのように減圧蒸留によってもよいが、その他抽出、水蒸気蒸留によっても良い。3核体以上の成分の含有率の割合は反応モル比によってコントロールできる。この缶出物として得られた3核体含有率の多い樹脂をそのまま樹脂組成物として用いても良いが、この缶出物を原料としてホルマリン等のホルムアルデヒド源を添加してさらに縮合反応を行い、任意の分子量の該樹脂、すなわち2核体含有率の少ない、3核体含有率の多いノボラック型フェノール樹脂を得ることもできる。

【0023】また、留出した2核体は有用なビスフェノールF類として利用できる。

【0024】本発明のノボラック型フェノール樹脂の原料であるフェノール類としてはフェノールの他に、例えば、クレゾール、オルソまたはパラ、メタ置換アルキルフェノール類を例示できる。

【0025】次にホルムアルデヒド源としてはホルマリン、バラホルムアルデヒド、ヘキサメチレンテトラミン、トリオキサンおよび環状ホルマール等を例示できる。

【0026】また、本発明のノボラック型フェノール樹脂を得るための反応モル比はP/F=4以上であり、好ましくは8以上である。反応モル比が大きい程3核体含有率の高い樹脂が得られる。

【0027】本発明においてホルムアルデヒド源とフェノール類の反応に用いる酸性触媒としては、塩酸、硫酸、パラトルエンスルホン酸、シュウ酸等の有機酸およ

び無機酸が挙げられる。

【0028】本発明においてノボラック型フェノール樹脂にホルムアルデヒド源を添加して更に高分子量化させたノボラック型フェノール樹脂を製造する際のホルムアルデヒド添加量は、ホルムアルデヒドが添加される樹脂の平均分子量や核体分布による。例えば数平均分子量が600程度の樹脂を得ようとする場合には、反応モル比 $P/F=10$ で製造した樹脂に対して11~12重量%程度の37%ホルマリン水溶液を添加すれば良い。

【0029】

【実施例】以下実施例および比較例により本発明をさらに詳しく説明する。なお、実施例における各種特性値の評価または測定は下記(1)~(4)の方法により実施した。

【0030】(1) 各核体含有率  
明細書中%で表した各核体含有率はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(カラム:東ソーG4000HXL+G2500HXL+G2000HXL×2本、溶離液:テトラヒドロフラン、検出器:示差屈折率計)により測定した重量%である。

【0031】(2) 粘度  
粘度はICIコーン&プレート型粘度計(リサーチ・エクイップメント社製:ロンドン)を用い、130℃で測定した。

【0032】(3) ガラス転移温度(Tg)  
TgはTMA(熱機械分析)法により測定した。

【0033】(4) 軟化点  
軟化点はJIS K-2207(環球法)により測定した。

【0034】1. ノボラック型フェノール樹脂の製造 30  
実施例1

フェノール200.0gと37%ホルマリン水溶液172.5gとを混合( $P/F=10$ )し、シュウ酸二水合物5.6gを加えて、70℃で4時間反応を行った。

【0035】ついで反応生成物の混合物を大気圧下に160℃まで加熱して、水および少量のフェノールを取り除き、さらに最終20mmHg、170℃まで加熱して、未反応フェノールを分離した。その後、6mmHg、210℃まで加熱してフェノールを除去した。次に、径15mm、高さ20mmのマクマホンパッキング 40を付した装置により3mmHg、最終温度250℃まで蒸留を行い、缶出物を得た。この缶出物40gと37%ホルマリン水溶液2.0gとを混合してシュウ酸二水合物0.11gを添加して100℃で2時間反応を行った。ついで、得られた反応生成物を大気圧下に100~150℃に加熱して脱水し、更に280mmHg、170℃まで加熱して水分を取り除いた。以上の操作により目的のフェノール樹脂を得た。得られた樹脂を室温まで冷却したところ、粉碎可能な固形物を得た。得られた樹脂中の2核体含有率、3核体含有率、4核体含有率、粘 50

度および軟化点を(表1)に示す。

【0036】実施例2

実施例1と同様にフェノール200.0gと37%ホルマリン水溶液172.5gとを混合( $P/F=10$ )し、シュウ酸二水合物5.6gを加えて70℃で4時間反応を行った。次に実施例1と同様な装置を用いて、脱フェノールを行い、蒸留を最終圧3mmHg、最終温度245℃まで行い、缶出物を得た。この缶出物40gと37%ホルマリン水溶液3.2gとを混合してシュウ酸二水合物0.11gを添加して100℃で2時間反応を行った。ついで、得られた反応生成物を大気圧下に100~150℃に加熱して脱水し、更に280mmHg、170℃まで加熱して水分を取り除いた。以上の操作により目的のノボラック型フェノール樹脂を得た。得られた樹脂の2核体含有率、3核体含有率、4核体含有率、粘度および軟化点を(表1)に示す。

【0037】比較例1

フェノール200.0gと37%ホルマリン水溶液1040gとを混合( $P/F=1.66$ )する以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。次に実施例1と同様な装置を用いて、蒸留を最終圧3mmHg、最終温度220℃まで行い、缶出物を得た。缶出物を室温まで冷却したところ、粉碎不可能なペースト状樹脂を得た。この樹脂中の2核体含有率、3核体含有率、4核体含有率、粘度、および軟化点を(表1)に示す。

【0038】比較例2

フェノール200.0gと37%ホルマリン水溶液1150gとを混合( $P/F=1.51$ )する以外は実施例1と同じ条件で反応を行った。次に実施例1と同様な装置を用いて、蒸留を最終圧3mmHg、最終温度250℃まで行い、缶出物を得た。缶出物を室温まで冷却したところ、粉碎可能な固形物として樹脂を得た。樹脂中の2核体含有率、3核体含有率、4核体含有率、粘度および軟化点を(表1)に示す。

【0039】2. エポキシ硬化物の製造

得られた樹脂それぞれについて、この缶出物、エポキシ当量214、軟化点75℃のオルソクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、商品名:EOC N102S、粘度(150℃)6.3P)、硬化促進剤としてトリフェニルホスフィン(以下TPPと略)、離型剤としてモンタン酸グリコールエステルワックス、着色剤としてカーボンブラック、充填剤としてシリカを配合し、混練温度100~110℃、混練時間5分の条件でロール混練を行った。シート状の混練物を冷却したのち、粉碎し、エポキシ樹脂組成物を得た。

【0040】次に、該組成物を5分間圧縮成形することにより所定の形状の成形品を作成し、さらに、175℃で5時間ポストキュアした。得られた成形品のTgを(表1)に示す。

【0041】各組成物の配合比は主剤であるエポキシ樹

脂100重量部に対して硬化剤としてノボラック型フェノール樹脂を49重量部、TPPが1.2重量部、モンタン酸グリコールエステルワックス2重量部、カーボン

ブラック1重量部、シリカ450重量部の割合である。  
【0042】  
【表1】

	2核体 含有率	3核体 含有率	4核体 含有率	粘度	軟化点	Tg
実施例1	5.6	43.6	12.5	4.5	74	148
実施例2	4.5	26.3	8.3	15.0	83	161
比較例1	19.5	15.0	12.2	7.3	95	148
比較例2	9.7	14.6	11.7	40.5	104	160

各核体含有率の単位は面積%である。粘度の単位はP  
(130℃で測定)である。Tgの単位は℃である。軟  
化点の単位は℃である。

【0043】

【発明の効果】本発明はエポキシ樹脂組成物として含有 20  
されるノボラック型フェノール樹脂の核体分布が、2核  
体以下の成分が1.0%以下でありかつ、4核体含有率が  
5~15%、3核体含有率が4核体含有率に対して2~

19倍であるフェノール樹脂を使用することによって硬  
化物の耐熱性を表すTgが同一の樹脂に対してより低溶  
融粘度を有する樹脂を実現するものである。

【0044】例えば実施例1のTgが148℃、比較例  
1のTgが148℃であるとき、粘度がそれぞれ4.5  
P、7.3Pであり、本発明のフェノール樹脂の粘度は  
低いといえる。実施例2と比較例2からも同様なことが  
いえる。